Ueber

Stickstoff-Benzylcuminaldoxim

und

Stickstoff-Cuminylbenzaldoxim.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich - Alexanders - Universität zu Erlangen

vorgelegt

von

Otto Sandmann
aus Wülfel bei Hannover.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1894.

Erlangen 1894.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. E. Beckmann.

Promotionsprüfung: 25. Juli 1894.

Seinem lieben Onkel

Herrn

Konsul Otto Rosenkranz

in Hickingen

in Dankbarkeit gewidmet

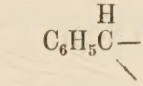
vom

Verfasser.

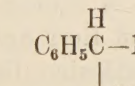
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0265

Als E. Beckmann auf das von ihm dargestellte Stickstoffbenzylbenzaldoxim[1]), dem er folgende Formel gab:



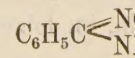
Phenylisocyanat einwirken liess, erhielt er eine Cyanatverbindung, deren Analyse und Molekulargewicht ergab, dass man es mit einem Körper zu thun hatte, welchem Beckmann[2]) die Formel:



zuschrieb.

Er nahm also an, dass die Benzylgruppe des Stickstoffäthers bei Einwirkung von Phenylisocyanat in die Benzylidengruppe übergeführt wird. Diese Annahme fand ihre Bestätigung durch folgende Versuche.

Behandelt man das Carbanilidoprodukt mit Natriumalkoholat, so entsteht nach Beckmann und Fellrath[3]) unter Kohlensäure-Abspaltung Benzylphenylbenzenylamidin

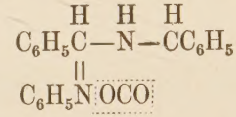


Durch Behandeln mit alkoholischem Ammon erhält man ein Oel, welches beim Versetzen mit essigsaurem Phenylhydrazin

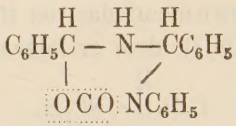
1) Ber. XXII, 435.
2) Ber. XXIII, 3340.
3) Annalen 273.

zwei Moleküle Benzylidenphenylhydrazon bildete. Es musste demnach die Benzylgruppe in die Benzylidengruppe übergegangen sein.

Noch war aber nicht gezeigt, ob der Stickstoff des Cyanats an den Aldehydkohlenstoff



oder an den Benzylkohlenstoff



gebunden ist.

Um auch hierin Klarheit zu schaffen, mussten Stickstoffäther, welche nicht wie oben genannter auf beiden Seiten des Stickstoffs gleiche Radikale, sondern verschiedene hatten, untersucht werden.

Herr Breunlin stellte zu diesem Zwecke mit dem Stickstoffbenzylanisaldoxim und Herr Schwiesau mit dem isomeren Stickstoffanisylbenzaldoxim Untersuchungen an, ich unternahm, das Stickstoffbenzylcuminaldoxim, sowie das isomere Stickstoffcuminylbenzaldoxim in seinem Verhalten zu erforschen.

Analog den früheren Arbeiten wurde in beide Stickstoffäther Phenylisocyanat eingelagert, mit Natriumalkoholat Kohlensäure abgespalten und die Base der näheren Untersuchung unterworfen. Auch hierbei hat sich ergeben, dass das Stickstoffatom des Cyanats an den Aldehydkohlenstoff gebunden ist.

Es möge mir gestattet sein, im folgenden den Gang der Untersuchung zu schildern.

Darstellung des Stickstoffbenzylcuminaldoxims.

Das zur Darstellung nötige β-Benzylhydroxylaminchlorhydrat wurde nach Behrend[1]) dargestellt aus dem Dibenzylhydroxylamin, dem Einwirkungsprodukte von Benzylchlorid, Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in alkoholischer Lösung. Dies Produkt wurde mittelst Ferricyankalium in alkalischer Lösung in Stickstoffbenzylbenzaldoxim übergeführt. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure und im Wasserdampfstrome wurde letzteres in Benzaldehyd und in β-Monobenzylhydroxylaminchlorhydrat zerlegt.

Cuminol (p - Isopropylbenzaldehyd) wurde in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst, darauf eine berechnete Menge β-Benzylhydroxylaminchlorhydrat hinzugefügt. Nach Lösung desselben wurde zur Abstumpfung der Salzsäure etwas mehr wie die berechnete Menge Natriumbicarbonat zugesetzt, und das Ganze am Rückflusskühler eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht. Sodann wurde vom abgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert und die konzentrierte Lösung zur Entfernung etwa gebildeten α-N-Aethers und unveränderten Aldehyds mit Wasserdämpfen destilliert.

Der Rückstand wurde nach Trocknen auf dem Thonteller aus Petroläther umkrystallisiert.

Dies Stickstoffbenzylcuminaldoxim bildet weisse Nadeln, deren Sm. P. bei 75° liegt.

Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Petroläther.

Seine Strukturformel würde nach folgender Gleichung sein:

---

1) Annalen 257, 258.

$$C_6H_5CH_2N{<}^{H}_{OH} + {}^{O}_{H}{>}CC_6H_4C_3H_7$$

(β-Benzylhydroxylamin) (Cuminaldehyd)

$$= C_6H_5CH_2N{-}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\diagdown\diagup}}{C}}C_6H_4C_3H_7$$

(Stickstoffbenzylcuminaldoxim).

Zur Molekulargewichtsbestimmung wurde die Gefriermethode unter Gebrauch von Benzol als Lösungsmittel angewandt.

K = 50

Subst.	Benzol	T. Ern.	Mol. Gew.
0,4685	17,0	0,530	260
0,605	17,0	0,680	261
	Berechnetes Mol. Gew.		253

Verbrennungen:

1) Stickstoffbestimmung:

Subst. = 0,178 gr Barom. = 735 mm
N. Vol. = 9,2 ccm Therm. = 14°
= 5,878 % N
berechnet = 5,533 % N

2) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

Subst. 0,233
Gef. CO_2 = 0,686 = 80,257 % C
berechnet = 80,632 % C
Gef. H_2O = 0,153 = 7,296 % H
berechnet = 7,509 % H

Einwirkung von Phenylisocyanat auf obigen Stickstoffäther.

Wie mit dem Stickstoffbenzylbenzaldoxim vereinigt sich das Phenylisocyanat mit dem obigen Stickstoffäther zu gleichen Molekülen.

In einem trocknen Kölbchen, das, um die Bildung von Diphenylharnstoff zu verhindern, mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen wurde, erhitzte ich molekulare Mengen

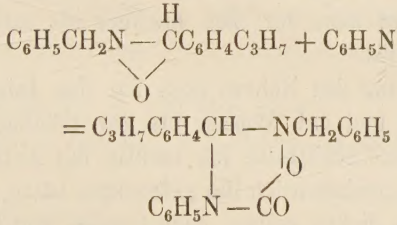
von Stickstoffäther und Phenylisocyanat in einem Oelbade einige Zeit auf 100—110°, bis der Geruch nach letzterem verschwunden war.

Darauf übergoss ich die erkaltete krystallinische Masse mit Aether und wiederholte dies, bis keine färbenden Anteile mehr in Lösung gingen.

Die zurückbleibende weisse Masse wurde in heissem absoluten Alkohol gelöst und zur Krystallisation zur Seite gestellt. Beim Erkalten schieden sich weisse, prachtvolle, büschelförmig vereinigte Nadeln aus, deren Sm. P. bei 156° lag.

Das in Aether Gelöste erwies sich durch seinen Sm. P. als identisch mit dem bei 156° schmelzenden Körper.

Ihm dürfte folgende Strukturformel zuzuschreiben sein:



Da die Substanz in gefrorenem Benzol schwer löslich und deshalb die Temperaturerniedrigung zu gering war, so wurde die Siedemethode unter Anwendung von Aceton als Lösungsmittel versucht; sie ergab folgende Resultate:

Subst.	Aceton	T. Erhöh.	Mol. Gew.
0,7373	13,8	0,224	398
0,9238	13,8	0,300	373

Berechnet der Formel nach 372 Mol. Gew.

Verbrennungen:

1) Stickstoffbestimmung:

Subst.	= 0,257 gr	Barom.	= 734 mm
N. Vol.	= 16,8 ccm	Therm.	= + 10°
	= 7,557 % N		
berechnet	= 7,526 % N		

2) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

Subst. 0,1553

Gef. CO_2 = 0,441 = 77,398% C

berechnet = 77,419% C

Gef. H_2O = 0,097 = 6,934% H

berechnet = 6,451% H

Spaltung des Carbanilidokörpers mittelst alkoholischen Ammoniaks.

Eine Probe des 156°, den wir mit dem Namen Carbanilidokörper bezeichnen wollen, schloss ich mit alkoholischem Ammoniak in ein Schiessrohr ein und erhitzte dasselbe im Wasserbade circa zwei Stunden lang. Oben im kälteren Teile des Rohres schied sich alsbald ein weisser krystallinischer Beschlag aus, der sich nachher als carbaminsaures Ammoniak erwies.

Nach Öffnung des Rohres goss ich den Inhalt in einen Scheidetrichter und gab Wasser bis zur milchigen Trübung hinzu. Das Ganze schüttelte ich tüchtig mit Aether aus und liess denselben, nachdem ich ihn getrocknet hatte, verdunsten. Es restierte ein dickes gelbes, nach Cumin- und Benzaldehyd riechendes Oel, das wegen seiner Zersetzbarkeit nicht analysiert werden konnte.

Nach Abspaltung der Kohlensäure bildet sich vermutlich zum Teil

$$C_3H_7C_6H_4C(NHC_6H_5)-N=CHC_6H_5$$

zum Teil

$$C_3H_7C_6H_4C(=NC_6H_5)-NHCH_2C_6H_5$$

Um zu sehen, ob sich je ein Molekül Cumin- und Benzaldehyd abspalten, wurde eine gewogene Menge Carbanilidokörper auf obige Weise gespalten. Der Inhalt des Schiessrohres wurde in ein Becherglas gegossen, das Ammo-

niak verdunstet und mit Wasser bis zur milchigen Trübung verdünnt. Sodann wurde dazu eine frisch bereitete Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin gegossen, bis keine Fällung mehr eintrat. Der Niederschlag wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und gewogen.

I. Bestimmung:

Angew. Substanz = 0,2845
Gefundene Hydrazone = 0,1900.

Da das Cuminylidenhydrazon nach der Formel

$$C_3H_7C_6H_4CN = \overset{H}{N}C_6H_5$$

ein Mol. Gew. von 238 und der Carbanilidokörper nach Abspaltung der CO_2 das Mol. Gew. 328 hat, so müssten sich nach der Gleichung

328 : 238 = 0,2845 : x 0,206 Cuminylidenhydrazon

und nach der Gleichung (Benzylidenhydrazon

$$C_6H_5C—\overset{II}{N}=NC_6H_6 = 195 \text{ Mol. Gew.})$$

328 : 195 = 0,2845 : x 0,170 Benzylidenhydrazon

bilden.

II. Bestimmung:

Angew. Substanz = 0,3795
Gefundene Hydrazone = 0,266
Berechnet auf Cuminylidenhydrazon = 0,275
„ „ Benzylidenhydrazon = 0,226.

Diese gefundenen Hydrazone haben einen Sm. P. von 93°. Ein aus einem Gemisch von Benzaldehyd und Cuminaldehyd mittelst Phenylhydrazin dargestelltes Hydrazon hatte den Sm. P. 95°, ein Gemisch mit dem gefundenen 94°.

Hiernach würde sich also je ein halbes Molekül Cumin- und Benzaldehyd abgespalten haben.

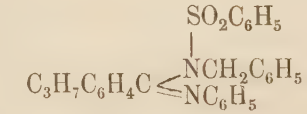
Spaltung des Carbanilidokörpers mittelst Natriumalkoholats.

Eine Probe des Carbanilidokörpers wurde in einem Becherglase in absolutem Alkohol gelöst und hierzu eine

etwas mehr als berechnete Menge Natriumalkoholat gegossen. Alsbald trübte sich die Flüssigkeit unter Natriumcarbonat-Abscheidung. Hierauf wurde zur Trockne verdunstet und der gelblich gefärbte Rückstand mit Wasser und Aether aufgenommen. Der Aether wurde getrocknet und hinterliess beim Verdunsten ein dickes, gelbes, nach Cumin- und Benzaldehyd riechendes Oel, das wegen seiner Zersetzlichkeit nicht zu analysieren war.

Um die mittelst Natriumalkoholat erhaltene ölige Substanz, in der vermutlich ein Amidin enthalten war, in eine feste analysierbare Form zu bringen, suspendierte ich dasselbe in Kalilauge und fügte soviel Benzolsulfochlorid hinzu, dass ein deutlicher Geruch darnach vorhanden war. Bei längerem Schütteln ging unter Wärmeentwickelung die Reaktion vor sich. Das ungelöste Phenylsulfon des Amidins wurde mit Aether aufgenommen.

Aus Methylalkohol umkrystallisiert bildet der Körper feine weisse Nadeln, bei langsamem Krystallisieren harte farblose Krystalle, die leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Petroläther und Methylalkohol löslich waren; ihr Sm. P. liegt bei 84°. Ihm dürfte folgende Formel zuzuschreiben sein:



Stickstoffbestimmung:

Subst.	= 0,273	Barom.	= 241 mm
N. Vol.	= 15,4	Therm.	= + 19°
	= 6,319 % N		
berechnet	= 5,982 % N.		

Reduktion des Amidins mittelst Natriumamalgams.

Das aus dem Carbanilidokörper mittelst Natriumalkoholat erhaltene ölige Produkt wurde in der dreissigfachen Menge absol. Alkohols gelöst und mit der fünffachen Menge

3% Natriumamalgams mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Von Quecksilber wurde abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert und der Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet. Es hinterblieb ein gefärbter Rückstand. Um die gebildeten Amine zu trennen, wurde der Rückstand nach O. Hinsberg[1]) in Kalilauge suspendiert und Benzolsulfochlorid im Ueberschuss hinzugefügt. Nachdem nach längerem Schütteln die Reaktion unter Erwärmen vor sich gegangen war, wurde nach Verdunsten des überschüssigen Benzolsulfochlorid die Mischung in einen Scheidetrichter gethan. In der Kalilauge befand sich ein ungelöster Körper, das Phenylsulfon der sekundären Base, der mit Aether ausgeschüttelt wurde. Weisse Krystalle von Sm. P. 124—125°.

Die zurückbleibende, alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch sich ein anderer Körper ausschied, der ebenfalls mit Aether aufgenommen wurde. Beim Verdunsten desselben schieden sich Krystalle von verschiedener Form aus. Sie wurden daher der fraktionierten Krystallisation aus Aether und Petroläther unterworfen. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 107°.

Synthetisch dargestelltes Anilinphenylsulfon bei 109°. Gemisch beider bei 108°. Beide waren also identisch.

Die später ausgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 86°. Das synthetisch dargestellte Phenylsulfon des Benzylamin bei 87°. Gemisch beider bei 86°.

Die primäre Base bestand also aus einem Gemisch des Phenylsulfon des Anilin

$$= C_6H_5N\overset{H}{\text{—}}SO_2C_6H_5$$

und des Benzylamin

$$= C_6H_5CH_2N\overset{H}{\text{—}}SO_2C_6H_5.$$

Es war also noch die Konstitution der sekundären Base zu erforschen. Da vermutet wurde, dass sie das Cuminylanilin-

---

1) Ber. 23, 2963.

phenylsulfon sei, so wurde nach Übel[1]) folgender Weg eingeschlagen.

Molekulare Mengen Anilin und Cuminol wurden gemischt, unter Wasserabscheidung bildeten sich Cuminylidenanilin

$$C_3H_7C_6H_4CH\diagdown\!\!\diagup N.$$
$$C_6H_5\diagup$$

Dieses ölige Produkt wurde mit trocknem Natriumsulfat getrocknet und in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst. Dieser Lösung wurde unter Umschwenken die vierfache Menge 3% Natriumamalgam hinzugefügt und am Rückflusskühler längere Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Vom gebildeten Quecksilber wurde abfiltriert und der Alkohol abdestilliert.

Um etwa zurückgebildetes Cuminol und Anilin zu entfernen, wurde der Rückstand mit Wasserdämpfen destilliert, erstere wurden mit übergetrieben, während die sekundäre Base zurückblieb. Diese alkalische Lösung, auf der ein gelbes Oel schwamm, wurde mit Benzolsulfochlorid im Ueberschuss versetzt. Nachdem nach längerem Schütteln die Reaktion unter Erwärmen vor sich gegangen war, wurde nach dem Verdunsten des überschüssigen Benzolsulfochlorids mit Aether extrahiert und umkrystallisiert. So wurden weisse Nadeln von Sm. P. 122° erhalten. Ein Gemisch mit dem experimentell erhaltenen Sulfon lag bei 123°. Beide waren also in der That identisch und dürfte folgende Formel die zutreffende sein:

$$C_6H_5N\diagup\!\!\diagdown SO_2C_6H_5$$
$$\diagdown CH_2C_6H_4C_3H_7$$

Molekular-Gewichts-Bestimmung in Benzol (Gefriermethode)

Subst.	Benzol	Temp. Ern.	Mol. Gew.
0,2105	19,8	0,16	332
0,4825	19,8	0,38	320
0,7083	19,8	0,545	322.

1) Annalen 245, 289.

Berechnet der Formel nach 365 Mol. Gew. Stickstoff-Bestimmung:

Subst. 0,3165 = Bar. = 733 mm
N. Vol. 10,4 = Therm. = + 13°
= 3,753 % N
berechnet = 3,835 % N.

Synthetische Darstellung des Phenylsulfons des Amidins.

Nach Cahours[1]) wurde zunächst durch Einwirkung von Anilin auf Cuminoylchlorid Cuminoylanilid dargestellt.

Gleiche Mengen des letzteren wurden mit Phosphorpentachlorid in einem Kolben im Vacuum auf dem Wasserbade erhitzt, bis kein Phosphoroxychlorid mehr überging. Der Rückstand wurde mit trocknem Petroläther ausgeschüttelt, letzterer abdestilliert und auf das gebildete Cuminanilidimidchlorid 2 Moleküle Benzylamin in ätherischer Lösung einwirken gelassen. Nach kurzem Erwärmen wurde das überschüssige Benzylamin mit Kohlensäure ausgefällt. Das beim Verdunsten zurückbleibende ölige Amidin wurde wie oben beschrieben mit Benzolsulfochlorid behandelt. Die erhaltenen weissen Nadeln hatten einen Sm. P. von 84°. Ein Gemisch mit dem experimentell erhaltenen Phenylsulfon schmolz ebenso, folglich waren die beiden identisch.

Darstellung des isomeren Stickstoffaethers, des Stickstoff-Cuminylbenzaldoxims.

Nachdem im Vorhergehenden das Verhalten des Stickstoffbenzylcuminaldoxims klar gelegt war, war es von besonderem Interesse, seinen isomeren Stickstoffaether, das Stickstoffcuminylbenzaldoxim, auf sein Verhalten gegen Phenylisocyanat zu prüfen.

Zur Darstellung desselben wurde folgender Weg eingeschlagen.

---

1) Annalen 70.

Aus dem Cuminol wurde nach Kraut[1]) durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge Cuminalkohol und Cuminsäure dargestellt

$$2\ C_3H_7C_6H_4COH + KOH = C_3H_7C_6H_4CH_2OH + C_3H_7C_6H_4COOK.$$

Aus dem Cuminalkohol wurde nach Paternò und Spica[2]) durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure Cuminalkoholchlorid dargestellt, das durch Waschen mit Wasser, Trocknen und Fraktionieren gereinigt wurde. Sodann wurde nach der E. Beckmann'schen Vorschrift[3]) Synbenzaldoxim gemacht.

In absolutem Alkohol wurde hierauf eine auf das anzuwendende Chlorid berechnete Menge Natrium gelöst, unter Kühlung die molekulare Menge Synbenzaldoxim hinzugefügt und darauf das Cuminalkoholchlorid hinzugegossen. Diese Mischung, die sich alsbald unter Chlornatrium-Abscheidung trübte, wurde einen Tag bei Seite gestellt, sodann zur Abscheidung etwa noch vorhandenen Natriumalkoholats Kohlensäure eingeleitet, filtriert und krystallisieren gelassen.

Aus Alkohol resultieren farblose, grosse, harte, glänzende Tafeln, welche sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht, weniger in Petroläther lösen und bei 104° schmelzen.

Die Molekular-Gewichts-Bestimmung wurde in frierendem Benzol gemacht.

Subst.	Benzol	Temp. Ern.	Mol. Gew.
0,466	16,25	0,545	263
0,598	16,25	0,690	266

Berechnetes Mol. Gew. 253.

Verbrennungen

1) Stickstoffbestimmung:

Subst. = 0,233 gr Barom. = 736 mm
N. Vol. = 11,9 ccm Therm. = + 15°
= 5,790 % N
berechnet = 5,533 % N.

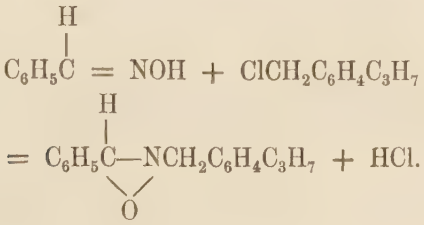
1) Annalen 92, 66.
2) J. 1879, 369.
3) Ber. 20, 276.

3) Kohlen- und Wasserstoff-Bestimmung:

Subst. 0,260

Gef. CO_2 = 0,765 = 80,220 % C
berechnet = 80,632 % C
Gef. H_2O = 0,1757 = 7,500 % H
berechnet = 7,509 % H.

Dieser Stickstoff-Aether dürfte folgende Strukturformel haben:



$$C_6H_5\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C} = NOH + ClCH_2C_6H_4C_3H_7$$

$$= C_6H_5\underset{\underset{\displaystyle O}{\diagdown\diagup}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}—NCH_2C_6H_4C_3H_7 + HCl.$$

Einwirkung von Phenylisocyanat auf den Stickstoffaether.

Analog der Darstellungsweise des 156° Carbanilidokörpers liess ich auch auf diesen Stickstoffaether molekulare Menge Phenylisocyanat einwirken. Ich erhielt eine gelatinöse, gelbliche Masse, die beim Uebergiessen mit Aether fest und krystallinisch wurde. Letzterer wurde abfiltriert und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schöne, weisse, oft büschelförmig vereinigte Nadeln, deren Sm. P. bei 139° lag. Ein Gemisch mit dem 156° Carbanilidokörper gab einen Sm. P. von 124°, beide waren also nicht identisch.

Das in Aether gelöst erwies sich durch seinen Sm. P. als identisch mit dem 139°. Die Molekular-Gewichtsbestimmung wurde in frierendem Eisessig vorgenommen.

Subst.	Eisessig	Temp. Ern.	Mol. Gew.
0,324	24,0	0,140	376
0,4805	24,0	0,210	371
0,5845	24,0	0,250	379
Berechnet der Formel nach Mol. Gew.			372.

Verbrennungen:

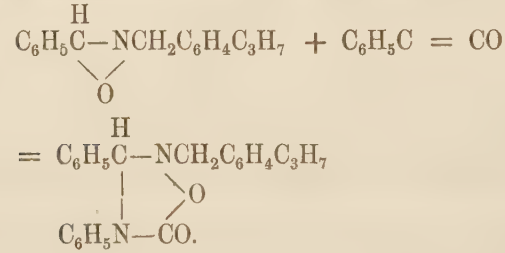
1) Stickstoffbestimmung:

Subst. = 0,242 gr Barom. = 736 mm
N. Vol. = 16 ccm Therm. = + 13°
= 7,561 % N
berechnet = 7,526 % N.

2) Kohlen- und Wasserstoffbestimmung:

Subst. 0,2275
Gef. CO_2 = 0,645 = 77,362 % C
berechnet = 77,419 % C
Gef. H_2O = 0,1415 = 6,901 % H
berechnet = 6,419 % H.

Die Konstitutionsformel dürfte folgende sein:



Spaltung des Carbanilidokörpers mittelst alkoholischen Ammoniak.

Diesen Carbanilidokörper schloss ich mit alkoholischem Ammoniak in ein Schiessrohr ein und behandelte ihn weiter, wie oben bei dem isomeren 156° Carbanilidokörper ausführlich angegeben ist. Es resultierte ein dickes, gelbes Oel, das nach Cumin- und Benzaldehyd roch und wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht analysiert werden konnte.

Dieser Versuch wurde quantitativ wiederholt und das erhaltene Amidin mit essigsaurem Phenylhydrazin gefällt.

I. Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,5287
Gefundene Hydrazone = 0,670
Berechnet auf Cuminylidenhydrazon = 0,383
„ „ Benzylidenhydrazon = 0,315.

II. Bestimmung:

Angewandte Substanz	= 0,1477
Gefundene Hydrazone	= 0,1824
Berechnet auf Cuminylidenhydrazon	= 0,106
„ „ Benzylidenhydrazon	= 0,088.

Diese Hydrazone schmelzen bei 103°. Ein aus gleicher Menge Benz- und Cuminaldehyd synthetisch dargestelltes bei 95°, Gemisch beider bei 97°. Es wird also je ein Molekül Cumin- und Benzaldehyd abgespalten. Beide Aldehyde wurden auch nach der oben angeführten Methode in Gestalt ihrer Säuren nachgewiesen.

Spaltung des Carbanilidokörpers mittelst Natriumalkoholats.

Eine Probe des Carbanilidokörpers wurde in absolutem Alkohol gelöst, dazu Natriumalkoholat in geringem Ueberschuss gegeben und diese Mischung auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Abscheidung von Natriumcarbonat ging die Spaltung vor sich. Nachdem zur Trockne verdampft war, wurde der gelbliche Rückstand mit Wasser und Aether aufgenommen. In letzterem befand sich ein fester Körper, der in feinen Nadeln krystallisierte und bei 103° schmolz.

Es bildet sich ein Amidin von folgender Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5C = N{-}CH_2C_6H_4C_3H_7 \\ \quad\;| \\ C_6H_5NH. \end{array}$$

Reduktion des Amidins mittelst Natriumamalgams.

Das Amidin wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit der fünffachen molekularen Menge Natriumamalgams drei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Hierauf wurde vom Quecksilber abgegossen und mit Wasser bis zur milchigen Trübung verdünnt. Nach dem Ausschütteln mit Aether wurde die alkoholische ätherische Lösung mit Salzsäure gesäuert und zur Trockne verdunstet. Es hinterblieb ein Gemisch von Chlorhydrat verschiedener Basen, die nach O. Hinsberg[1]) mittelst Benzolsulfochlorids getrennt

1) Ber. XXIII, 2963.

wurden. Zu diesem Zwecke wurde der Rückstand mit Kalilauge übergossen und mit Benzolsulfochlorid im Ueberschuss geschüttelt. Nachdem unter starken Erwärmen die Reaktion vor sich gegangen war, wurde das überschüssige Benzolsulfochlorid durch Erhitzen auf dem Wasserbade vertrieben. In der Kalilauge befand sich ein ungelöster Körper, das Phenylsulfon der secundären Base, der mit Aether extrahiert wurde. Umkrystallisiert lag sein Sm. P. bei 157°.

Aus der Kalilauge wurde durch Uebersättigen mit Salzsäure die primäre Base ausgefällt und ebenfalls mit Aether aufgenommen. Umkrystallisiert aus Aether und Petroläther schmolz sie bei 107°. Sie erwies sich durch Zusammenschmelzen mit dem synthetisch dargestellten Anilinphenylsulfon als identisch mit demselben.

Das Phenylsulfon der secundären Base wird sich durch seine synthetische Darstellung noch näher charakterisiert werden.

Synthetische Darstellung des aus dem Carbanilidokörpers durch Spaltung mittelst Natriumalkoholats erhaltenen Amidins.

Zur Identificierung des Amidins, welches wie angenommen, die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5C = N - CH_2C_6H_4C_3H_7 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5NH \end{array}$$

hatte, also ein Cuminylphenylbenzenylamidin war, liess ich zur synthetischen Darstellung desselben Benzanilidimidchlorid auf Cumylamin einwfrken.

Ersteres wurde analog dem Cuminanilidimidchlorid nach Wallach[1]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzanilid gewonnen.

Das Cumylamin wurde nach Goldschmidt[2]) und Westenberger[3]) auf folgendem Wege dargestellt.

---

1) Annalen 184, 79.
2) Ber. 1887 II, 2413.
3) Ber. XVI, 2994.

Zunächst wurde durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Cuminol das Cuminaldoxim dargestellt und dieses dann mittelst Natriumamalgams reduziert. Es wurden hierbei folgende Mengenverhältnisse angewandt: 5,0 Cuminaldoxim, 150 gr 3 % Natriumamalgam und 12 gr Eisessig. Es ist darauf zu achten, dass die Lösung stets sauer bleibt. Nach Vollendung der Reduktion wurde vom Quecksilber abgegossen, mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgezogen, um Reste etwa unzersetzten Aldoxims zurückzugewinnen. Hierauf wurde die Lösung alkalisch gemacht und der Destillation im Dampfstrome unterworfen.

Das mit dem Amin gesättigte Destillat wurde direkt in verdünnte Salzsäure geleitet und diese dann eingedampft, wobei sich das salzsaure Cuminylamin in weissen, schieferartigen, sich fettig anfühlenden Blättchen ausschied. Zur Isolierung der freien Base wurde das Chlorhydrat mit Kalilauge im Scheidetrichter zerlegt und mit Aether getrocknet. Die ätherische Lösung wurde mit festem Aetzkali getrocknet, der Aether im Vacuum verdunstet und das zurückbleibende Amin bei 225—227° destilliert.

Das Benzanilidimidchlorid löste ich im wasserfreien Benzol und liess darauf zwei Moleküle Cuminylamin unter gelindem Erwärmen einwirken.

Darauf wurde das überschüssige Cumylamin mittelst Kohlensäure gefällt und die abfiltrierte Lösung verdunstet. Das erhaltene Cuminylphenylbenzenylamidin wurde aus Petroläther umkrystallisiert, es bildete feine weisse Nadeln von Sm. P. 103°, die, mit dem experimentell erhaltenen Amidin gemischt, den Sm. P. nicht verändert, also identisch waren. Hiermit war also die Konstitution des Amidins bewiesen.

Eine Molekular-Gewichtsbestimmung wurde in frierendem Benzol ausgeführt. K. = 50

Substanz	Benzol	Temp. Ern.	Mol. Gew.
0,1847	21	0,143	308
0,3015	21	0,238	301
0,3975	21	0,309	308

Berechnet der Formel nach Mol. Gew. 328.

Stickstoffbestimmung:

Subst.	= 0,1606 gr	Barom.	= 741 mm
N. Vol.	= 12,6 ccm	Therm.	= + 17°
	= 8,872 % N		
berechnet	= 8,536 % N.		

Umlagerungen der Stickstoffäther.

Da E. Beckmann bei dem Stickstoff-Benzylbenzaldoxim gefunden hatte, dass Essigsäure und Salzsäure den Stickstoffäther unverändert liessen, während Säurechloride und Säureanhydride ihn in das Amid, resp. acetylierte Amid umlagerten, und da spätere Untersuchungen bewiesen hatten, dass schon geringe Mengen grössere Quantitäten des Stickstoffäthers umzulagern vermochten, so wurden auch diese von mir dargestellten isomeren Cuminstickstoffäther mit umlagernden Agentien behandelt und zugleich beobachtet, ob hier katalytische Wirkungen vorlagen.

Umlagerungsversuche mit dem Stickstoffbenzylcuminaldoxim.

Zunächst wurden Versuche zur Umlagerung mit Phosphoroxychlorid angestellt und zwar mit einem zehntel Molekül.

0,5 gr Stickstoffäther wurden in 5 gr heissem trocknen Benzol gelöst und mit 0,03 gr Phosphoroxychlorid (= 1 gtt.) versetzt. Hierauf wurde die Mischung 15 Minuten im Wasserbade am Steigerohr erwärmt, wobei sich die Lösung unter Bildung von Chlorhydrat trübte. In einen Scheidetrichter gegossen, mit Natriumcarbonatlösung im Ueberschuss behandelt und mit Aether extrahiert, wurden weisse Krystalle erhalten, die sich durch ihren Sm. P. als unveränderter Stickstoffäther erwiesen.

Umlagerung fand also nicht statt.

Der Versuch wurde wiederholt mit einem fünftel Molekül Phosphoroxychlorid (= 2 gtts). Auch hier trübte sich die Lösung durch Abscheidung von Chlorhydrat. Nach dem

Zerlegen mit Natriumcarbonat zeigte sich jedoch, dass der Stickstoffäther nicht umgelagert war.

Hierauf wurde ein Versuch mit einem drittel Molekül Phosphoroxychlorid (= 3 gtts) angestellt.

Auch hier trübte sich die Lösung, gab jedoch beim Zerlegen mit Natriumcarbonat Krystalle von Sm. P. 107°. Ein Gemisch mit dem Stickstoffäther schmolz bei 64°. Umlagerung hatte also stattgefunden.

Die geringste Menge Phosphoroxychlorid, die zur Umlagerung nötig war, war also ein drittel Molekül.

Der Stickstoffäther wird hierbei zu Benzylcuminamid umgelagert:

$$C_3H_7C_6H_4C - NHCH_2C_6H_5.$$
$$\parallel$$
$$O$$

Bewiesen wurde diese Formel durch folgende synthetische Darstellung.

Synthetische Darstellung des Umlagerungsproduktes.

In alkalischer wässeriger Lösung wurden zwei Moleküle Benzylamin mit einem Molekül Cuminoylchlorid gemischt. Unter Erwärmen ging die Reaktion vor sich, es fiel ein weisser Niederschlag aus, der mit Aether aufgenommen und aus Petroläther umkrystallisiert wurde.

Feine weisse Nadeln von Sm. P. 108°, die mit dem Umlagerungsprodukt zusammenschmolzen.

Der chemische Vorgang würde folgender sein:

$$C_3H_7C_6H_4COCl + 2C_6H_5CH_2NH_2$$
$$= C_3H_7C_6H_4C - NHCH_2C_6H_5$$
$$\parallel$$
$$O$$
$$+ C_6H_5CH_2NH_2HCl.$$

Zur Molekular-Gewichtsbestimmung wurde die Gefrier-Methode unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel verwandt.

Subst.	Benzol	Temp. Ern.	Mol. Gew.
0,1763	20,0	0,170	258
0,2788	20,0	0,265	263.

Berechnet der Formel nach Mol. Gew. 253.

Stickstoffbestimmung:

Subst. = 0,1817 gr Bar. = 738 mm
N. Vol. = 9,1 ccm Therm. = + 20°
Gefunden = 5,559% N
Berechnet = 5,533% N.

Umlagerungsversuche mit Benzoylchlorid.

Zunächst wurde auch hier ein Versuch mit einem zehntel Molekül Benzoylchlorid angestellt.

0,5 gr Stickstoffäther wurden in 5 gr heissem, trocknen Benzol gelöst und darauf 0,0254 gr Benzoylchlorid (= 1 gtt) hinzugefügt. Nach fünfzehn minutenlangem Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei die Lösung klar blieb, wurde sie im Scheidetrichter mit Natriumcarbonat und äther behandelt. Die aus letzterem ausgeschiedenen Krystallen erwiesen sich als unveränderter Stickstoffäther. Umlagerung fand also nicht statt.

Derselbe Versuch wurde wiederholt mit einem fünftel Molekül Benzoylchlorid (= 2 gtts). Auch hier blieb die Lösung klar; nach dem Behandeln mit Natriumcarbonatlösung und Aether wurden Krystalle erhalten, die bei 107° schmolzen. Mit dem Stickstoffäther gemischt, schmolzen sie bereits bei 66°. Dagegen gemischt mit dem synthetisch erhaltenen Benzylcuminamid wurde der Sm. P. nicht verändert.

Es bewirkte also schon ein fünftel Molekül Benzoylchlorid Umlagerung zu Benzylcuminamid.

Umlagerungsversuche mit Benzoesäureanhydrid.

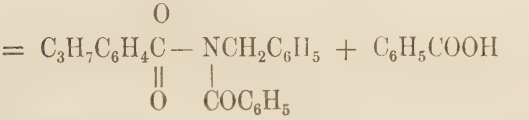
0,5 gr Stickstoffäther wurden mit 2 Molekülen = 0,9 gr Benzoesäureanhydrid gemischt und in einem Paraffinbade im Reagensrohr mit eingesenktem Thermometer auf 110° erhitzt. Während das Ölbad auf dieser Temperatur gehalten wurde, stieg das Thermometer im Reagensrohr auf 126°, worauf sich die Temperatur dann allmählich wieder ausglich. Das erhaltene gelbe Öl wurde in circa einem ccm Äther gelöst, auf Zusatz von Petroläther wurde es wieder ausge-

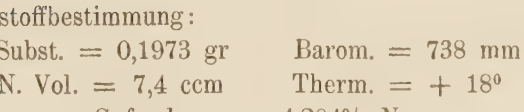
fällt, während die gebildete Benzoesäure gelöst blieb. Um aus dem Oel noch etwa vorhandene Benzoesäure zu entfernen, wurde dasselbe mit stark verdünnter Natriumcarbonatlösung erwärmt. Nach Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben resultierte ein gelbes Oel, das sich als die Benzoylverbindung des Benzylcuminamids auswies.

Mit Natriumalkoholat übergossen und mit Wasser verdünnt, trat der charakteristische Geruch nach Benzoesäure-Aethyläther auf, gleichzeitig schied sich das Umlagerungsprodukt, das durch den Sm. P. bestimmt wurde, aus. Im Schmelzröhrchen erhitzt, nahm das Oel eine tiefgrüne Farbe an.

Bei einem zweiten Versuche, wobei das mit der Mischung gefüllte Reagensglas in ein Oelbad von 130° gestellt wurde, stieg die Temperatur in demselben auf 150°, worauf sie sich dann allmählich wieder mit der äusseren Temperatur ausglich. Erhalten wurde auch hier ein Oel, das dieselben Eigenschaften wie das oben beschriebene zeigte.

Der chemische Vorgang würde folgender sein:





Stickstoffbestimmung:

Subst. = 0,1973 gr Barom. = 738 mm
N. Vol. = 7,4 ccm Therm. = + 18°
Gefunden = 4,204% N
Berechnet = 3,921% N.

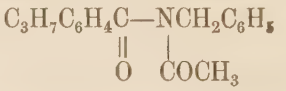
Umlagerungsversuch mit Essigsäureanhydrid.

Molekulare Mengen von Stickstoffäther und Essigsäureanhydrid wurden 24 Stunden stehen gelassen. Dies ölig gewordene Gemisch wurde in einen Scheidetrichter mit Natriumcarbonatlösung und Aether geschüttelt.

Der Rückstand, der beim Verdunsten des Aethers blieb, wurde mit Petroläther gewaschen. Diese gereinigten Kry-

stalle zeigten einen Sm. P. von 108° und schmolzen mit dem synthetisch erhaltenen Umlagerungsprodukt zusammen. Umlagerung hatte also stattgefunden.

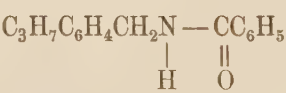
Im Petroläther befanden sich geringe Spuren eines Oels, das, mit Natriumalkoholat übergossen, einen Geruch nach Essigäther gab, gleichzeitig schieden sich Krystalle aus, die sich als Umlagerungsprodukt erwiesen. Diese Acetylverbindung würde folgende Formel haben:



Umlagerungsversuche des Cuminylbenzaldoxims.

Analog dem Versuch mit dem isomeren Benzylcuminaldoxim wurden auch hier zunächst Versuche mit Phosphoroxychlorid angestellt.

0,5 gr Stickstoffäther mit 0,03 gr Phosphoroxychlorid (= 1 gtt) wie oben beschrieben behandelt, gab keine Umlagerung. Die Lösung trübte sich unter Bildung von Chlorhydrat. Ebenso verhielt sich der Stickstoffäther gegen ein fünftel Molekül. 0,5 gr Aether mit 0,097 gr Phosphoroxychlorid (= 3 gtts) behandelt, gab Bildung von Chlorhydrat. Mit Natriumcarbonatlösung behandelt und mit Aether ausgeschüttelt, befanden sich im letztern weisse Krystalle, die bei 95° schmolzen; mit Stickstoffäther gemischt, drückten sie den Sm. P. desselben auf 85° herunter. Es hatte also hier ein drittel Molekül Phosphoroxychlorid Umlagerung bewirkt. Dass diese Umlagerung Cuminylbenzamid von der Formel



war, beweist folgende Synthese.

Synthetische Darstellung des Cuminylbenzamids.

Auf Cuminylamin (zwei Moleküle) liess ich in wässeriger alkalischer Lösung Benzoylchlorid (ein Molekül) einwirken. Der Niederschlag wurde in Aether aufgenommen und durch

Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt. Weisse Blättchen von Sm. P. 96°. Durch Zusammenschmelzen mit obigem Umlagerungsprodukt wurde der Sm. P. nicht verändert, die Identicität war also erwiesen.

Der chemische Vorgang ist folgender:

$$2C_3H_7C_6H_4CH_2NH_2 + C_6H_5COCl$$
$$= C_3H_7C_6H_4CH_2N(H)-C(O)C_6H_5 + C_3H_7C_6H_4CH_2NH_3Cl.$$

Stickstoffbestimmung:

Subst. = 0,239 Barom. = 740 mm
N. Vol. = 12,2 Therm. = + 15°
Gefunden = 5,819% N
Berechnet = 5,533% N.

Umlagerungsversuche mit Benzoylchlorid.

0,5 gr Stickstoffäther wurden in heisser Benzollösung wie oben mit einem zehntel Molekül, und dann einem fünftel Molekül Benzoylchlorid behandelt. In beiden Fällen blieb die Lösung klar. Die erhaltenen Krystalle erwiesen sich als unveränderter Stickstoffäther.

0,5 gr Stickstoffäther wurden dann mit einem drittel Molekül Benzoylchlorid (= 4 gtts) in heisser Benzollösung behandelt. Die Lösung blieb klar. Mit Natriumcarbonatlösung und Aether behandelt, erhielt ich Krystalle von Sm. P. 91°, die mit dem Stickstoffäther gemischt den Sm. P. desselben auf 78° herunterdrückten. Mit den synthetisch dargestellten Cuminylbenzamid schmolzen sie bei 94°. Ein drittel Molekül hatte also hier Umlagerung bewirkt.

Umlagerungsversuche mit Benzoesäureanhydrid.

Dieser Versuch wurde genau wie oben beschrieben ausgeführt.

Die Temperatur stieg im Inneren des Reagensrohres auf 120°, während das Ölbad auf 110° gehalten wurde. Es resultierte ein dunkelgelbes Öl, das weiter wie oben beschrieben behandelt, dieselben Reaktionen gab. Mit Na-

triumalkoholat übergossen und dann mit Wasser versetzt, trat der charakteristische Geruch nach Benzoesäure-Aethyläther auf, gleichzeitig schieden sich Krystalle aus, die sich durch ihren Sm. P. als Umlagerungsprodukt auswiesen. Im Schmelzröhrchen erhitzt, färbte sich das Öl tiefgrün.

Es war also die Benzoylverbindung des Cuminylbenzamids:

$$C_6H_5C(=O)-NCH_2C_6H_4C_3H_7$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad COC_6H_5$$

Stickstoffbestimmung:

Subst. = 0,150	Barom. = 736 mm
N. Vol. = 5,6	Therm. = + 19°
Gefunden	= 4,153% N
Berechnet	= 3,921% N.

Der Versuch wurde wiederholt, indem ich das Reagensrohr mit dem Gemisch in ein Oelbad von 130° einsenkte, die Temperatur in demselben stieg auf 152°.

Im Uebrigen verhielt sich das erhaltene Oel genau so wie das bei niedrigerer Temperatur dargestellte.

Umlagerungsversuche mit Essigsäureanhydrid.

Molekulare Mengen des Anhydrids und des Stickstoffäthers wurden, wie oben beschrieben, behandelt.

Die erhaltenen Krystallen schmolzen bei 93°, gemischt mit dem synthetisch dargestellten Cuminylbenzamid bei 94°.

Umlagerung hatte also stattgefunden. Im Petroläther befanden sich geringe Spuren einer Acetylverbindung des Umlagerungsproduktes, die folgende Formel hat:

$$C_3H_7C_6H_4CH_2N(-CC_6H_5)=O$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad CH_3OC$$

Kurze Zusammenfassung.

1) Die beiden isomeren Stickstoffäther wurden dargestellt durch Einwirkung von β-Benzylhydroxylamin auf Cuminaldehyd, resp. von Synbenzaldoxim auf Cuminalkoholchlorid in alkalischer Lösung.

2) Bei Einwirkung von Phenylisocyanat auf die beiden Stickstoffäther lagert sich in beiden ein Molekül desselben an, Carbanilidokörper bildend.

3) Durch Abspaltung der Kohlensäure mittelst Natriumalkoholat bilden beide Carbanilidokörper Amidint von folgender Konstitution:

$$C_3H_7C_6H_4C(=NC_6H_5)-NHCH_2C_6H_5$$

und

$$C_6H_5-C(=NC_6H_5)-NHCH_2C_6H_4C_3H_7$$

4) Die Konstitution der Amidine wurde bewiesen durch die synthetischen Darstellungen aus Cuminanilidimidchlorid und Benzylamin, resp. aus Benzanilidimidchlorid und Cuminylamin; ferner durch Spaltung bei der Reduktion in Cuminylanilin, Anilin und Benzylamin, resp. in Cuminylbenzylamin und Anilin, deren Trennung und Identificierung in Gestalt ihrer Phenylsulfonverbindungen geschah.

5) Aus den Spaltungsprodukten mittelst alkoholischen Ammoniaks oder Natriumalkoholats wurden mittelst Phenylhydrazin Cuminyliden- und Benzylidenhydrazon gefällt, deren Nachweis sowohl durch den Sm. P. wie durch Überführung in die betreffenden Säuren gelang.

6) Das Stickstoffbenzylcuminaldoxim wird durch umlagernde Agentien in Benzylcuminamid, das Stickstoffcuminylbenzaldoxim in Cuminylbenzamid verwandelt, und zwar scheint letzterer Stickstoffäther widerstandsfähiger als der erstere zu sein.

7) Während das Benzylcuminamid höher wie die Ursubstanz schmilzt, liegt der Sm. P. des Cuminylbenzamids niedriger wie sein entsprechender Stickstoffäther.

8) Beide Stickstoffäther bilden mit Benzoesäureanhydrid Benzoylverbindungen der Umlagerungsprodukte, Essigsäureanhydrid liefert direkt Umlagerungsprodukte neben geringen Spuren einer Acetylverbindung.

Die vorstehende Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. E. Beckmann in Erlangen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung, sowie für das stets bezeugte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank an dieser Stelle auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 26. März 1868 in Hemeringen, Prov. Hannover, als Sohn des evangelischen Lehrers Herm. Sandmann geboren, besuchte ich, Otto August Sandmann, nach der Versetzung meines Vaters nach Wülfel bei Hannover vom 6. Jahre an die dortige Volksschule. Ostern 1876 wurde ich in die Sexta des Lyceum I in Hannover aufgenommen und erhielt Michaelis 1882 die wissenschaftliche Befähigung zum einjährig-freiwilligen Militärdienst. Am 1. April 1883 trat ich in der Apotheke zu Nienburg a/W. in die Lehre und bestand am 26. März 1886 die Apothekergehülfenprüfung in Hannover. In den drei folgenden Jahren conditionierte ich in Hildesheim, Braunschweig, Northeim, Noerten und Velten b. Berlin und bezog dann im S. S. 1889 als stud. pharm. die Georgia-Augusta zu Göttingen. Nachdem ich dann im Anfang des S. S. 1892 die Apotheker-Staatsprüfung mit „Gut“ bestanden hatte, arbeitete im W. S. 1892/93 in dem Laboratorium der technischen Hochsbhule zu Braunschweig unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Beckurts. Im S. S. 1893 bezog die Universität Erlangen und führte unter Leitung des Herrn Prof. Dr. E. Beckmann vorstehende Arbeit aus, auf deren Grund ich am 30. Juli 1894 promovierte.